

Второе начало термодинамики

1. Энтропия и ее свойства

- Энтропия – физическая величина, определяющая направление протекания термодинамических процессов.
- Энтропия является функцией состояния системы.

Термодинамическая вероятность

- Макросостояние системы определяется набором термодинамических параметров.
- Микросостояние системы определяется параметрами всех микрочастиц, входящих в систему.
- Все микросостояния равновероятны.

Термодинамическая вероятность

- Статистический вес макросостояния – количество микросостояний, осуществляющих данное макросостояние.
- Термодинамическая вероятность Ω .
- Модель статистической вероятности – распределение частиц по двум половинам сосуда

Термодинамическая вероятность

- В отличие от математической вероятности, $\Omega > 1$.
- Термодинамическая вероятность Ω мультипликативна:
- $\Omega = \Omega_1 \cdot \Omega_2$.
- Термодинамическая вероятность Ω безразмерна.

Энтропия

- Энтропия пропорциональна логарифму термодинамической вероятности.
- Формула Больцмана:

$$S = k \ln \Omega$$

Направление процессов

- Равновесное состояние – состояние с наибольшей термодинамической вероятностью Ω , а, значит, с наибольшей энтропией S .
- Самопроизвольные процессы протекают в сторону увеличения энтропии.
- Необратимость термодинамических процессов имеет вероятностный характер.

Направление процессов

- Пример: вероятность того, что все молекулы моля газа соберутся в одной половине сосуда

$$w = 2^{-N_A}$$

$$w \approx \frac{1}{10^{4,2 \cdot 10^{23}}}$$

Свойства энтропии

- 1. Энтропия – функция состояния.

$$S = S(V, T)$$

- 2. Аддитивность энтропии.

$$S = S_1 + S_2$$

Свойства энтропии

- 3. Изменение энтропии при обратимых процессах.

$$dS = \frac{\delta Q}{T}$$

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}$$

Свойства энтропии

- 4. Изменение энтропии при необратимых процессах.

$$dS > \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{необр}}$$

В необратимом процессе $\Delta S > 0$ даже при $\delta Q = 0$.

Теорема Нернста

- 5. Теорема Нернста (III начало термодинамики):
- $S \rightarrow 0$ при $T \rightarrow 0$.

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = 0$$

Примеры вычисления изменения энтропии

- 1. Нагрев тела с постоянной теплоемкостью

$$\Delta S = cm \ln \frac{T_2}{T_1}$$

Примеры вычисления изменения энтропии

- 2. Плавление и кипение

$$\Delta S = \frac{\lambda m}{T_{\text{пл}}} \quad \Delta S = \frac{r m}{T_{\text{пар}}}$$

Примеры вычисления изменения энтропии

- 3. Изменение энтропии идеального газа (для моля)

$$\delta Q = c_{V\mu} dT + p dV_{\mu} \quad p = \frac{RT}{V_{\mu}}$$

$$dS = c_{V\mu} \frac{dT}{T} + R \frac{dV_{\mu}}{V_{\mu}}$$

$$S_2 - S_1 = c_{V\mu} \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Примеры вычисления изменения энтропии

- Пример: изменение энтропии Земли

$$\Delta S = \frac{Q}{T_c} + \frac{-Q}{T_3} < 0$$

2. Второе начало термодинамики

- 1. Энтропия изолированной системы не убывает:

$$\Delta S \geq 0$$

Второе начало термодинамики

- 2. Невозможны процессы, единственным конечным результатом которых является передача теплоты от тела с меньшей температурой к телу с большей температурой (Клаузиус).

Второе начало термодинамики

$$\Delta S = \frac{Q}{T_2} + \frac{-Q}{T_1} = Q \frac{T_1 - T_2}{T_1 T_2}$$

$$\frac{\Omega_{\text{кон}}}{\Omega_{\text{нач}}} = \exp \frac{\Delta S}{k}$$

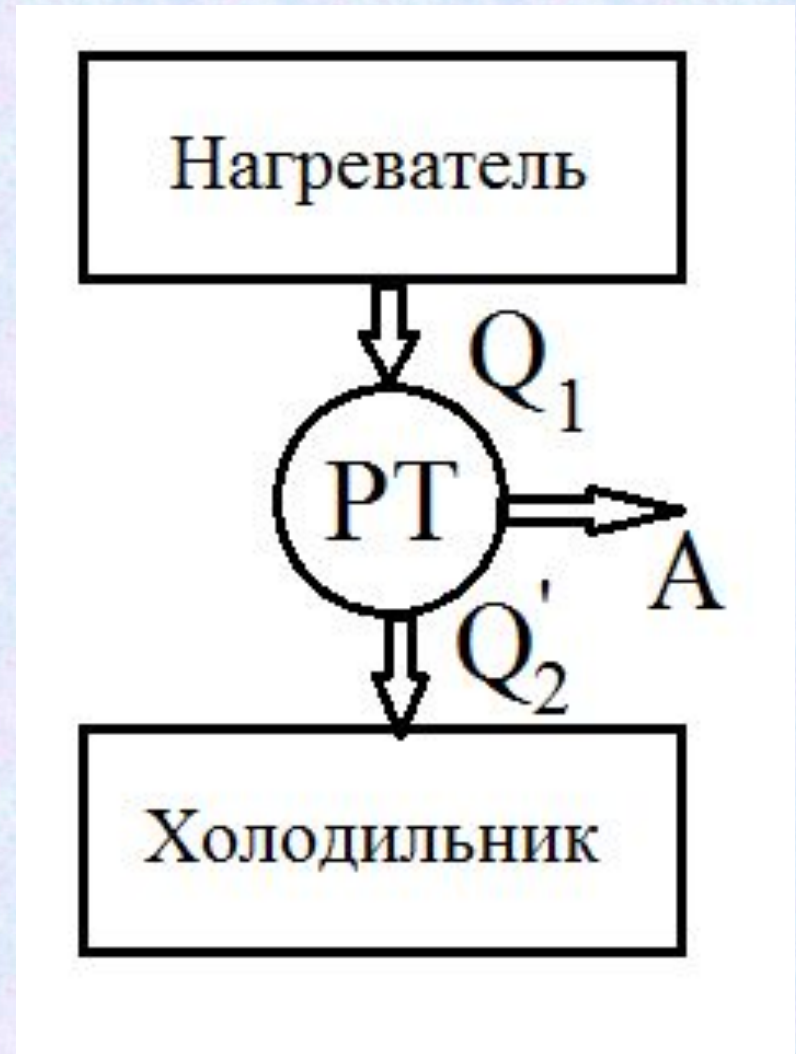
- При $T_1 = 300$ К,
 $T_2 = 301$ К, $Q = 1$ Дж,
- $\Delta S = -1,1 \cdot 10^{-15}$ Дж/К: $\frac{\Omega_{\text{кон}}}{\Omega_{\text{нач}}} = 10^{-3.5 \cdot 10^{17}} \lll 1$

Второе начало термодинамики

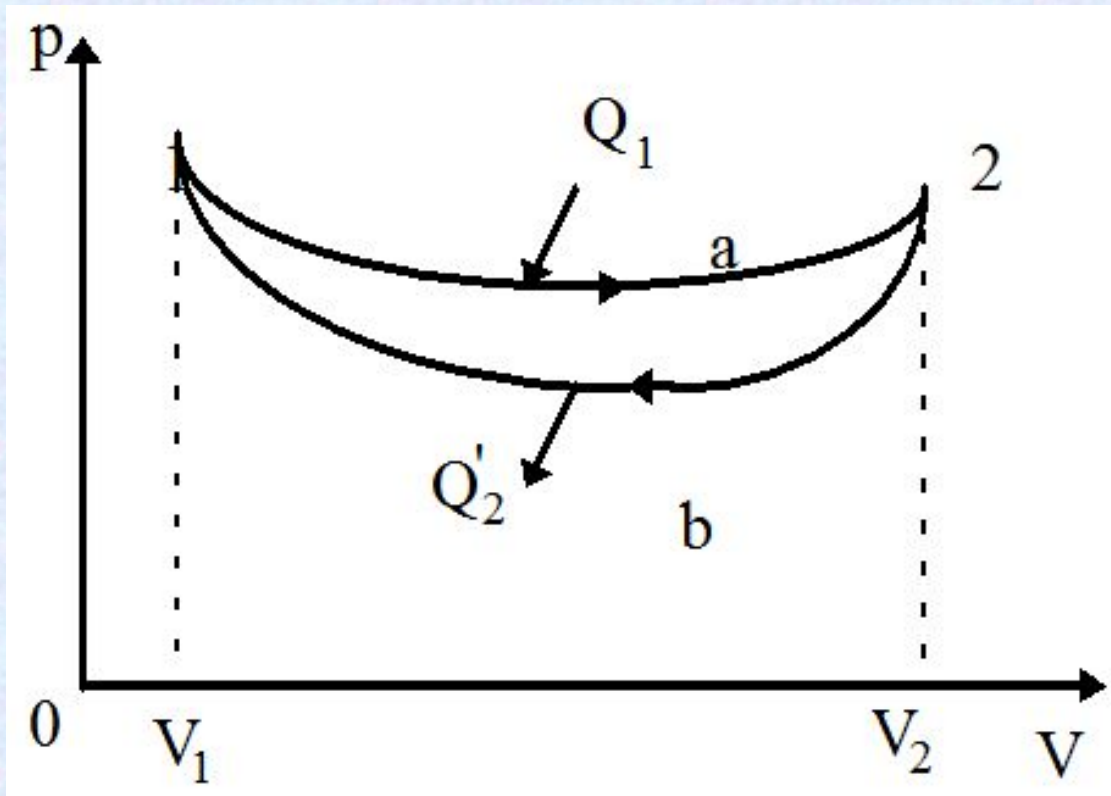
- 3. Невозможны процессы, единственным результатом которых является отнятие от тела теплоты и превращение ее полностью в работу (Томсон).
- Невозможен вечный двигатель второго рода.
- Все три формулировки эквивалентны.

3. Термический КПД тепловых машин, цикл Карно

- Тепловой двигатель – периодически действующая машина, преобразующая теплоту в работу.



Тепловой двигатель



$$A = Q_1 - Q'_2 = Q_1 + Q_2$$

Термический КПД теплового двигателя

$$\eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q'_2}{Q_1}$$

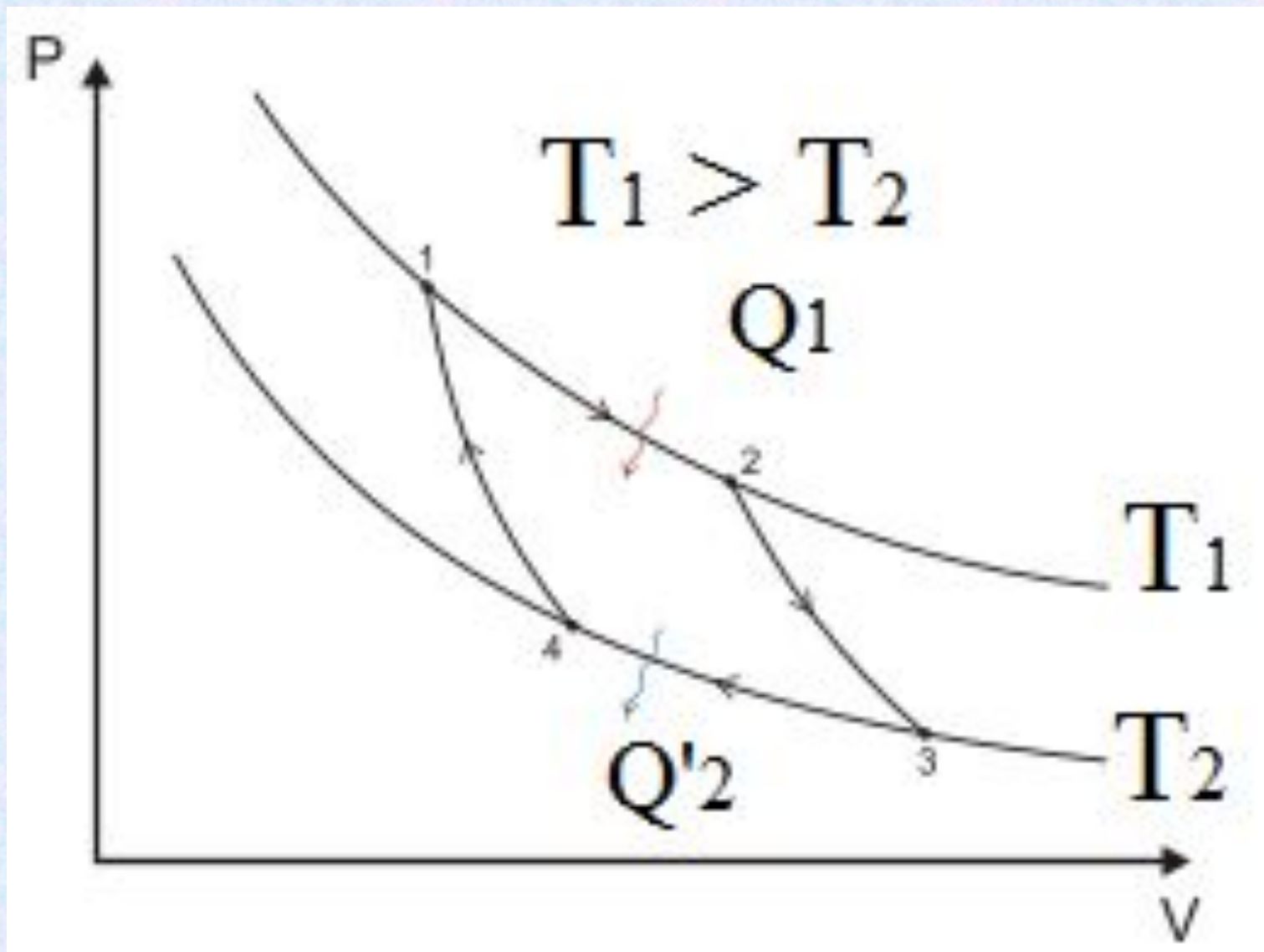
$$\eta = 1 - \frac{Q'_2}{Q_1} < 1$$

- Технический КПД меньше термического.
- КПД двигателя не меняется при изменении масштаба без изменения условий протекания цикла.

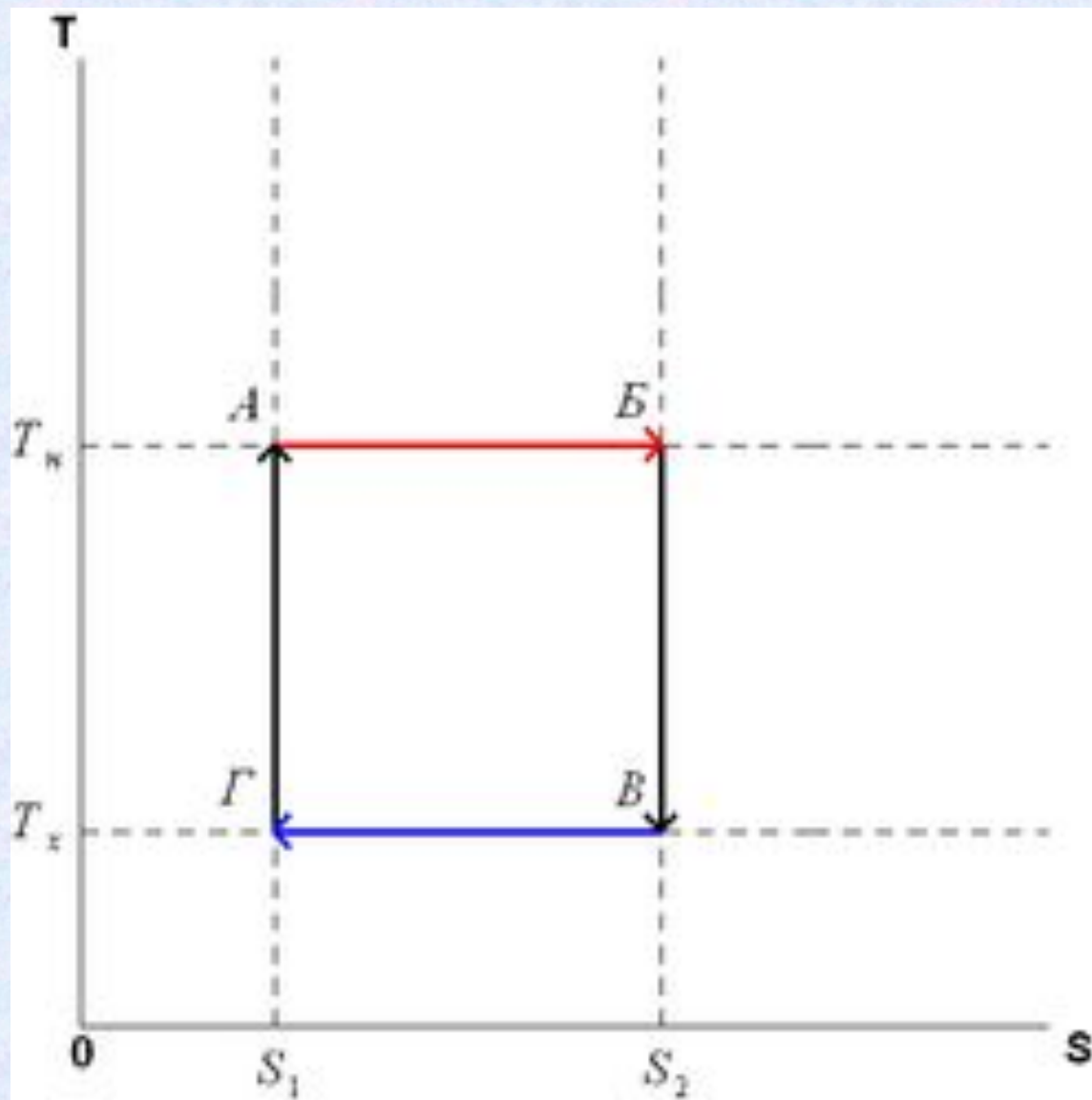
Цикл Карно

- Цикло Карно определяет наибольший возможный КПД при заданном интервале температур нагревателя и холодильника.
- Цикл Карно – идеальный цикл, определяющий теоретически возможный предел КПД.
- Цикл Карно состоит из двух изотерм и двух адиабат.

Цикл Карно



Цикл Карно



Расчет КПД цикла Карно

- Для идеального газа:

$$Q_1 = A_{12} = \nu RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$Q_2 = A_{34} = \nu RT_2 \ln \frac{V_4}{V_3}$$

$$T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_4^{\gamma-1}$$

$$T_1 V_2^{\gamma-1} = T_2 V_3^{\gamma-1}$$

$$\frac{V_3}{V_4} = \frac{V_2}{V_1}$$

КПД цикла Карно

$$\eta = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

$$\eta_{\text{реал}} < 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

Холодильная машина

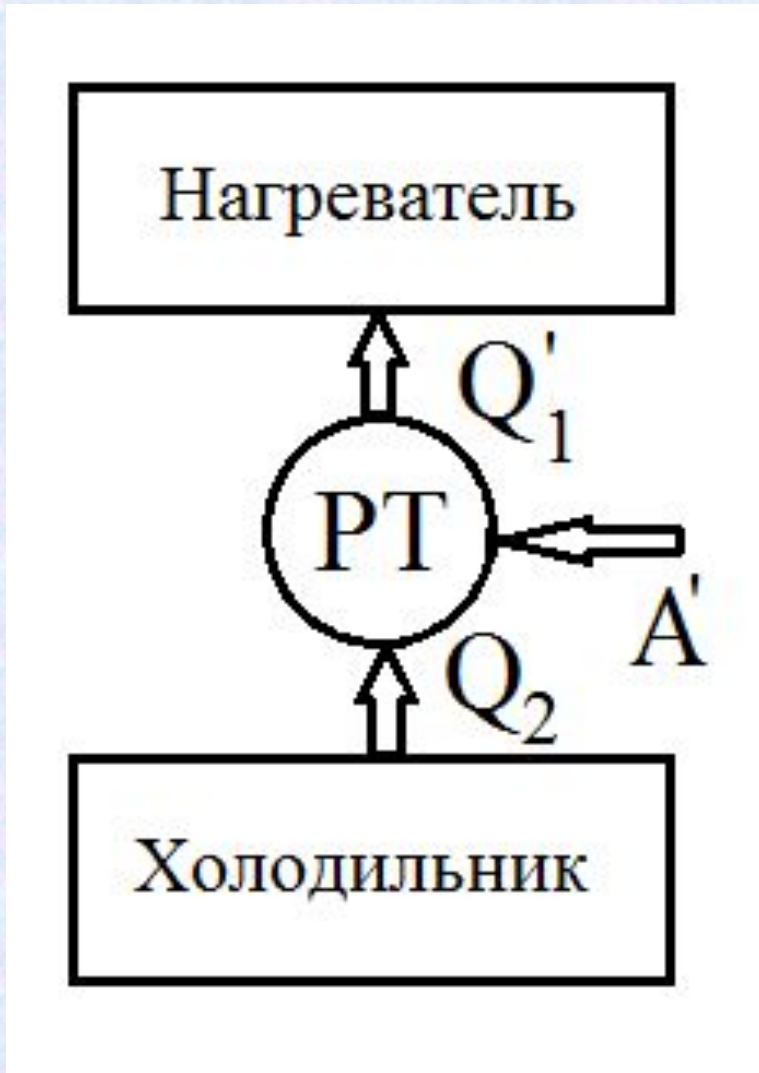
$$Q_2 + A' = Q_1'$$

Холодильный коэффициент:

$$\beta = \frac{Q_2}{A'}$$

Для обратного цикла Карно

$$\beta = \frac{T_2}{T_1 - T_2}$$



Заключение